

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3524629 A1

51 Int. Cl. 4:
C07D 235/32

C 07 C 155/06
A 01 N 35/02
A 01 N 47/10

21 Aktenzeichen: P 35 24 629.4
22 Anmeldetag: 10. 7. 85
43 Offenlegungstag: 15. 1. 87

DE 3524629 A1

71 Anmelder:

Kukalenko, Stepan Safronovič; Udovenko, Viktor Aleksandrovich; Brysova, geb. Makeeva, Valentina Petrovna; Kalugina, geb. Suvorova, Natalja Leonidovna; Burmakin, Nikolaj Michajlovich; Berman, Mark Jul'evich; Abelencev, Viktor Ivanovič; Sanin, Michail Arsen'evich; Andreeva, Elena Ivanovna; Prončenko, geb. Markelova, Tamara Semenovna; Monova, geb. Eremenko, Violetta Ivanovna; Zinov'eva, geb. Romanyčeva, Ljudmila Aleksėevna, Moskau/Moskva, SU; Zaikin, Boris Alekseevich, Mytišči, Moskovskaja oblast', SU; Dymšakova, Galina Michajlovna; Trunov, Petr Petrovič, Moskau/Moskva, SU; Bovykin, Boris Aleksandrovich; Saronina, Rimma Markovna, Dnepropetrovsk, SU; Zajcev, Boris Efimovič, Dolgoprudnyj, Moskovskaja oblast', SU; Kotikova, geb. Ostrovskaja, Galina Šulimovna, Leningrad, SU

74 Vertreter:

von Föner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

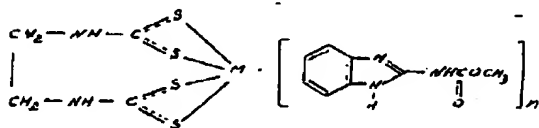
72 Erfinder:

gleich Anmelder

54 Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-Dithiocarbamidsäure und des N-(Benzimidazolyl-2)-Carbamidsäuremethylesters, Verfahren zur Herstellung und Anwendung derselben

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Verbindungen, Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure und des N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters.

Gemäß der Erfindung werden neue Verbindungen, Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure und des N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters der allgemeinen Formel



thylesters bei folgendem Verhältnis in Masse-% enthält:
Wirkstoff 0,01 bis 99,5
Füllstoff bis 100

vorgeschlagen, worin M für Zink bei n = 1, 2 oder für Kupfer bei n = 1 steht.

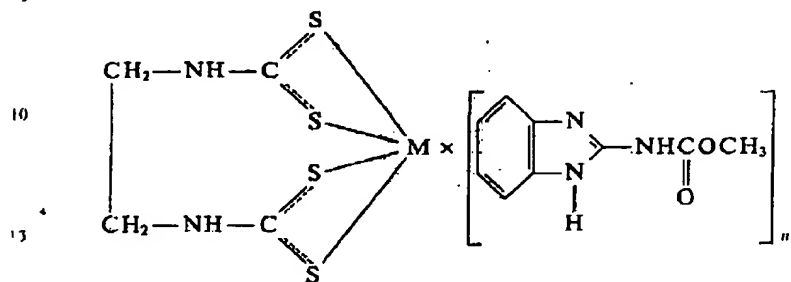
Das Verfahren zur Herstellung der oben angegebenen Verbindungen besteht darin, daß das Kupfer- oder Zinkchlorid mit N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester in einem wäßrigen Medium bei einer zwischen 20 und 90°C liegenden Temperatur unter anschließendem Zugeben von Natrium-äthylen-bis-dithiocarbamat umgesetzt wird und das Endprodukt isoliert wird.

Fungizide Mischung, die einen Füllstoff und als Wirkstoff Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure und des N-Benzimidazolyl-2-carbamidsäureme-

DE 3524629 A1

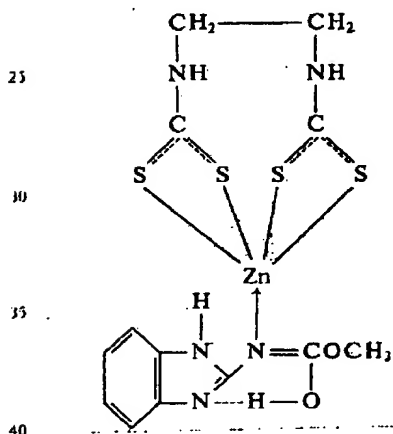
Patentansprüche

1. Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure und des N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters der allgemeinen Formel

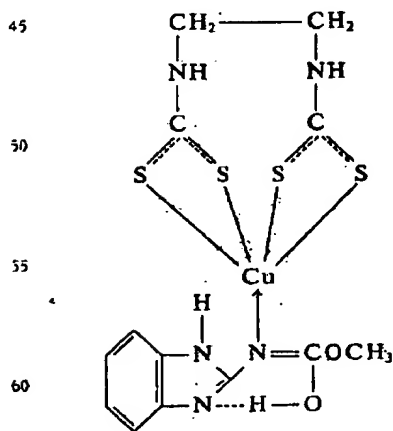


20 worin M für Zink bei $n = 1$ oder 2 oder für Kupfer bei $n = 1$ steht.

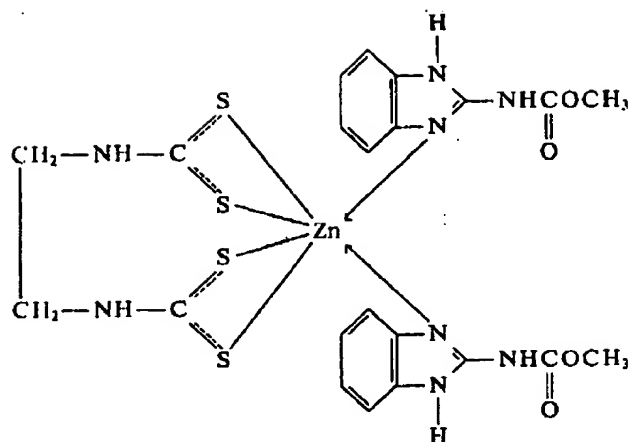
2. [N-(Benzimidazolyl-2)-O-Methylcarbamato]-zink-äthylen-bis-dithiocarbamat nach Anspruch 1 der Formel



3. [N-(Benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato]-kupfer(II)-äthylen-bis-dithiocarbamat nach Anspruch 1 der Formel



4. Di-[N-(benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato]-zink-äthylen-bis-dithiocarbamat nach Anspruch 1 der Formel



5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfer- oder Zinkchlorid mit N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester in einem wäßrigen Medium bei einer zwischen 20 und 90°C liegenden Temperatur unter anschließendem Zugabe von Natriumäthylen-bis-dithiocarbamat umgesetzt wird.

6. Fungizide Mischung, die einen Wirkstoff und einen Füllstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wirkstoff Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure und des N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters nach Anspruch 1 bis 4 bei folgendem Verhältnis der genannten Bestandteile in Masse% enthält:

Wirkstoff 0,01 bis 99,05

Füllstoff bis zur Auffüllung auf 100.

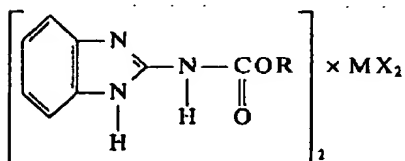
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue chemische Verbindungen, und zwar auf Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure und des N-(benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters, auf ein Verfahren zu ihrer Herstellung und auf die Anwendung als Fungizide in der Landwirtschaft sowie als Antiseptika für nichtmetallische Werkstoffe.

Es ist bekannt, daß Benzimidazolinderivate stark wirksame Präparate zur Bekämpfung von Pilzen Erysiphales von verschiedenen Kulturen darstellen, aber gegen Pilze Peronosporales nicht wirksam sind (US-PS 36 57 443, Kl. 424-273).

Es ist weiter bekannt, daß Fungizide aus der Klasse der Dithiocarbamate gegenüber Pilzen Peronosporales aktiv sind, aber auf die Pilze Erysiphales nicht wirken (N.N. Melnikov, "Chemie und Technologie von Pestiziden", Moskau, Verlag Chimija, 1974, N.N. Melnikov, Chimija i tehnologia Pesticidov, Moskva, isdatel'stvo Chimija, 1974).

Bekannt sind ebenfalls Komplexsalze von Alkylestern der N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäure der allgemeinen Formel



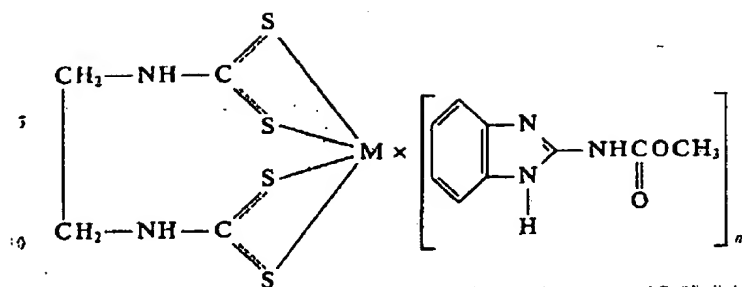
worin R für ein niederes Alkyl, M für Zink, Kupfer, X für Chlor, Brom, Azetat, Propionat stehen (DE-PS 19 57 712, Kl. C07F, veröff. 1970).

Die angegebenen Verbindungen besitzen eine ungenügende pilztötenden Aktivität.

Die vorgeschlagenen neuen Verbindungen, Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure und des N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters sind neu entwickelt und in der Fachliteratur nicht beschrieben.

Der Erfindung liegt eine Aufgabe zugrunde, solche neuen Verbindungen, Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure und des N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters herzustellen, welche eine stärkere fungizide Aktivität und ein breiteres Wirkungsspektrum aufweisen.

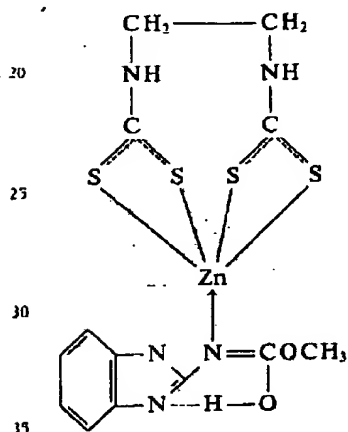
Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß neue Stoffe, Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbamidsäure und des N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters der allgemeinen Formel



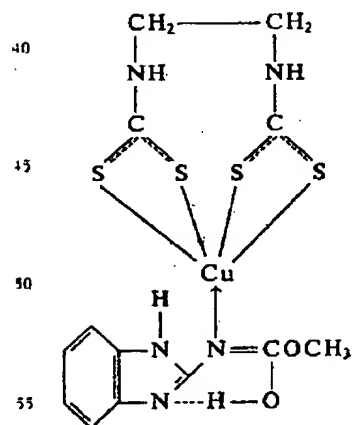
vorgeschlagen werden, worin M für Zink, bei $n = 1$ oder 2 oder für Kupfer bei $n = 1$ steht.

Erfindungsgemäß werden konkret folgende Verbindungen vorgeschlagen:

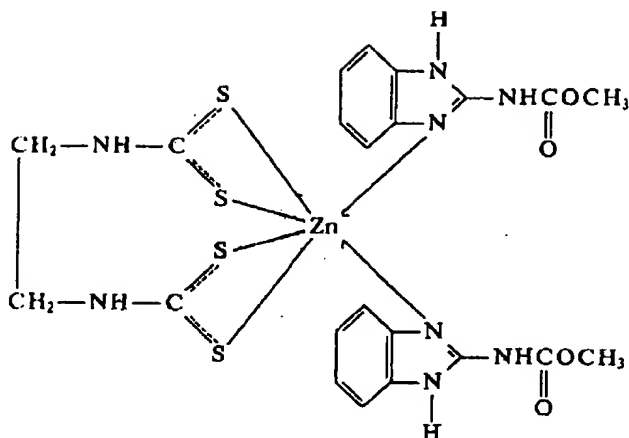
[N-(Benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato]-zink-äthylen-bis-dithiocarbamat (Verbindung 1) der Formel



[N-(Benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato]-kupfer(II)-äthylen-bis-dithiocarbamat (Verbindung 2) der Formel



D[N-(benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato]-zink-äthylen-bis-dithiocarbamat (Verbindung 3) der Formel



Erfindungsgemäß wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der oben angegebenen Verbindungen durch Umsetzung von Kupferchlorid oder Zinkchlorid mit dem Methylester der N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäure bei einer zwischen 20 und 90°C liegenden Temperatur in einem wäßrigen Medium und anschließendes Zugeben der wäßrigen Lösung von Natriumäthylen-bis-dithiocarbamat und Isolieren des Endprodukts in an sich bekannter Weise vorgeschlagen.

Erfindungsgemäß wird weiter eine fungizide Mischung vorgeschlagen, die als Wirkstoff Zink- und Kupferkomplexsalze der Äthylen-bis-dithiocarbaminsäure und des N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters bei folgendem Verhältnis zwischen den genannten Bestandteilen in Masse% enthält:

Wirkstoff 0,01 ... 99,5

Füllstoff bis zur Auffüllung auf 100,0

Die neuen Verbindungen sind pulverförmige Stoffe, die in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und bei einer 200°C übersteigenden Temperatur zerfallen.

Der Aufbau der neuen Stoffe ist durch Elementaranalyse und nach den Methoden der IR-Spektroskopie und Röntgenstrahl-Elektronenspektroskopie nachgewiesen.

So stellt zum Beispiel [N-(Benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato]-zink-äthylen-bis-dithiocarbamat eine gelbe Substanz mit einer Zersetzungstemperatur von über 230°C dar.

[N-(Benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato]-kupfer(II)-äthylen-bis-dithiocarbamat ist eine braune Substanz mit einer Zersetzungstemperatur von über 200°C.

Di-[N-(benzimidazolylcarbamato)]-zink-äthylen-bis-dithiocarbamat ist eine hellgelbe Substanz mit einer Zersetzungstemperatur von über 280°C.

Die angegebenen Verbindungen werden wie folgt hergestellt.

In einen Reaktionskolben bringt man die wäßrige Zink- oder Kupferchloridlösung und die wäßrige Suspension des N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylesters ein. Das Reaktionsgut wird bei einer zwischen 20 und 90°C liegenden Temperatur innerhalb von 10 bis 60 Minuten vermischt. Nach der Abkühlung des Reaktionsguts wird dann die wäßrige Lösung des Natriumäthylen-bis-dithiocarbamat, hergestellt aus wäßriger Lösung von Äthylendiamin, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge, allmählich zugesetzt. Die Reaktion erfolgt unter innigem Umrühren bei Raumtemperatur innerhalb von 20 bis 60 Minuten. Das Endprodukt wird in an sich bekannter Weise isoliert.

Die oben genannten Verbindungen gehören zur Klasse der schwach giftigen Stoffe. Bei peroraler Verabreichung übersteigt LD₅₀ 2000 mg/kg für Ratten.

Die fungiziden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden unter verschiedenen Klimaverhältnissen an Gemüse-, technischen, Melonen-, Obst- und Getreidekulturen (an 20 landwirtschaftlichen Kulturen gegen 40 Krankheitserreger) geprüft.

Die Verbindungen 1 bis 3, genommen in einer Dosis von 0,3 bis 0,6 kg/ha, weisen eine hohe Effektivität und komplexe Wirkung gegen Krankheitserreger Erysiphales (der Gattung Sphaerotheca, Uncinula, Erysiphe), der Familie Peronosporaceae (der Gattung Peronospora, Plasmopara, Pseudoperonospora) und der Familie Phytophthoraaceae sowie gegen Puccinia graminis, Septoria graminum, Pseudopeziza trachiphila, Coniothyrium diploidiella und Botrytis cinerea bei Traube, Fusarium oxysporum bei Kürbispflanzen, Monilia, Polystigma, Cocomyces bei Obstkulturen, Colletotrichum, Bacterium lachrymans, Fusarium oxysporum, Erysiphe bei Melonenkulturen und Bacterium Vesicatorium und Phytophthora infestans bei Tomaten auf.

Die erfindungsgemäßen Fungizide kommen vorwiegend als Lösungen, Suspensionen und Benetzungspulver zum Einsatz. Die Wirkstoffkonzentration der Mischungen liegt zwischen 0,01 und 99,5 Masse%. Die Mischung wird nach einem konventionellen Verfahren durch Vermischen oder Mahlen der erfindungsgemäßen Komplexsalze mit einem Träger, beispielsweise mit Wasser, Aceton, Ethanol, Weißfluß oder Kaolin hergestellt. Zwecks Herstellung des Benetzungspulvers vermischt man die erfindungsgemäßen Verbindungen, Gemisch von Polyäthylenglykolyacrylester, Sulfitaablauge, Weißfluß oder Kaolin. Zwecks Herstellung von Suspensionen werden die erfindungsgemäßen Verbindungen mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Wasser, Aceton oder Ethanol vermischt.

Beispiel 1

In einen mit Rührwerk versehenen Reaktionskolben bringt man eine wäßrige Lösung von 6,8 g (0,05 Mol) Zinkchlorid ein und setzt 9,55 g (0,05 Mol) N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester als wäßrige Suspension unter innigem Umrühren zu. Das Reaktionsgut vermischt man innerhalb von 10 bis 20 Minuten und setzt dann eine wäßrige Lösung von Natrium-äthylen-bis-dithiocarbamat, hergestellt aus 4,3 g (0,05 Mol) 70%iger Äthylendiaminlösung, 7,62 g (0,1 Mol) Schwefelkohlenstoff und 4 g (0,1 Mol) Ätznatron in Form einer 10%igen Wasserlösung allmählich zu. Es entsteht ein hellgelber Niederschlag. Das Vermischen wird innerhalb von 20 bis 30 Minuten fortgesetzt, bis eine gleichmäßig gefärbte Suspension gebildet wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, von Chlorionen freigesprochen und getrocknet. Man erhält 21,3 g (91% der Theorie) [N-(Benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato]-zink-äthylen-bis-dithiocarbamat mit einer Zersetzungstemperatur von über 230°C. Gefunden in %: C 33,59; H 3,34; N 14,99; Zn 15,3; $C_{13}H_{15}N_5O_2S_4Zn$. Berechnet in %: C 33,41; H 3,24; N 14,99; Zn 13,99.

Beispiel 2

In einen Reaktionskolben, versehen mit einem Rührwerk, einem Rückflußkühler und einem Thermometer, bringt man eine Lösung von 17 g (0,1 Mol) $CuCl_2 \cdot H_2O$ in 20 ml Wasser und eine Suspension von 19,1 g (0,1 Mol) N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester in 60 ml Wasser ein. Das Reaktionsgut wird bei einer Temperatur von 50°C während 1 Stunde gerührt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsguts auf eine Temperatur von 30°C setzt man dann eine wäßrige Lösung von Natriumäthylen-bisdithiocarbamat, hergestellt aus 8,6 g (0,1 Mol) 70%iger Äthylendiaminlösung, 8 g (0,2 Mol) Ätznatron in 50 ml Wasser und 15,2 g (0,2 Mol) Schwefelkohlenstoff, zu. Das dunkelbraune Reaktionsgut wird 40 Minuten lang bei Raumtemperatur vermischt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält 33 g (71,1% der Theorie) [N-(Benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato]-kupfer(II)-äthylen-bis-dithiocarbamat. Die Zersetzungstemperatur übersteigt 200°C. Gefunden in %: C 34,01; H 3,01; N 15,26; Cu 14,12; $C_{13}H_{15}CuN_5O_2S_4$. Berechnet in %: C 33,57; H 3,26; N 15,06; Cu 13,66.

Beispiel 3

In einen Reaktionskolben, versehen mit einem Rückflußkühler, einem Rührwerk und einem Thermometer, bringt man eine Lösung von 5,5 g (0,04 Mol) Zinkchlorid in 50 ml Wasser ein und vermischt unter Erwärmen (90 bis 95°C) innerhalb von 2 Stunden mit 11,5 g (0,06 Mol) N-Benzimidazolyl-2-carbamidsäuremethylester (BMK). Dann wird das Reaktionsgut abgekühlt und abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Wasser sorgfältig gewaschen, getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält eine Komplexverbindung der Zusammensetzung $(BMK)_2 ZnCl_2$ von weißer Farbe in einer Ausbeute von 15 g (96,3% der Theorie) und mit einem Schmelzpunkt von 226°C.

Der wäßrigen Suspension von 10,4 g (0,02 Mol) der erhaltenen Komplexverbindung wird unter Umrühren die wäßrige Lösung von Natrium-äthylen-bis-dithiocarbamat, hergestellt durch Umsetzung von 1,7 g (0,02 Mol) 70%iger wässriger Lösung des Äthylendiamins, 3 g (0,04 Mol) Schwefelkohlenstoff und 1,6 g (0,04 Mol) Ätznatron in Form einer 10%igen wässrigen Lösung, zugegeben. Man vermischt das Reaktionsgut bei Raumtemperatur während 1 Stunde. Der erhaltene blaßgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 12,7 g (96,2% der Theorie) Verbindung, Di-N-(benzimidazolyl-2)-O-methylcarbamato-zink-äthylen-bis-dithiocarbamat mit einer Zersetzungstemperatur von 280°C. Gefunden in %: C 40,18; H 3,49; N 17,18; S 19,59; Zn 10,27; $C_{22}H_{24}N_8O_4S_4Zn$. Berechnet in %: C 40,15; H 3,68; N 17,02; S 19,48; Zn 9,93.

Beispiel 4

Wirkung der Verbindungen auf das Myzel der Pilzgattungen *Fusarium moniliforme*, *Aspergillus niger* und *Rhizoctonia solani*.

Die Verbindungen werden mit Aceton vermischt und in den geschmolzenen Glucose-Kartoffel-Agar (die Temperatur des Mediums liegt zwischen 50 und 160°C) unter sterilen Bedingungen vor dem Abfüllen in die Petrischalen eingebracht. 18 bis 20 Stunden nach dem Abfüllen des Mediums wird die Inoculation der Agarplatte durchgeführt. Nach dem entsprechenden Halten bei einer Temperatur von 25 bis 26°C wird der Durchmesser der Pilzkolonien gemessen. Die Prüfungen des Präparats am Myzel der Pilze erfolgen bei 0,003%iger Wirkstoffkonzentration unter Anwendung von TMTD (Tetramethylthiuramdisulfid) als Vergleich. Der Versuch wurde dreimal wiederholt.

Die Wachstumshemmung von Myzel wird nach der Formel von Abbot

$$T = \frac{P_k - P_0}{P_k} \cdot 100 \%$$

ermittelt, worin

T die Wachstumshemmung der Kultur in %, P_k den Durchmesser von Kolonien bei der Kontrollkultur, P_0 den Durchmesser von Kulturkolonien bei der Ausführungsform mit der Verwendung des Präparats bedeuten.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1
Ergebnisse, erhalten bei der Prüfung der Verbindungen am Myzel der Pilze

Verbindungen	Wirkstoff- konzentration in %	Krankheitshemmung in %		
		Fusarium moniliforme	Aspergillus niger	Rhizocto- nia solani
1	0,003	100	100	100
2	0,003	100	100	100
3	0,003	100	100	100
Tetramethylthiuramidisulfid Vergleich	0,003	100	100	100

Beispiel 5

Wirkung der Verbindungen in bezug auf die antiseptische Aktivität auf das Myzel reiner Pilzkulturen, die die Zerstörung nichtmetallischen Werkstoffe hervorrufen, und zwar *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum*, *paecilomuces varioti* und *Penicillium cyclopium*

Die Methodik der Bestimmung der antiseptischen Aktivität der Verbindungen 1 bis 3 ist der des oben beschriebenen Versuchs ähnlich. Als Vergleich dient Pentachlorphenol. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2
Ergebnisse, erhalten bei der Prüfung der Verbindungen auf die antiseptische Aktivität

Verbindungen	Wirkstoff- konzentration in %	Hemmung des Myzelwachstums in %			
		Aspergillus lus niger	Chaetomium globosum	Paecilomuces varioti	Penicillium cyclopium
1	2	3	4	5	6
1	0,003	100	100	100	100
2	0,003	100	100	100	100
3	0,003	100	100	100	100
Pentachlorphenol Vergleich	0,003	98	100	97	100

Beispiel 6

Untersuchung der Aktivität von Verbindungen in bezug auf Erysiphe von Gurken und Weizen

Die Prüfungen der Verbindungen werden in einem Gewächshaus durchgeführt. Die Pflanzen von Gurken oder Weizen werden mit wässrigen Suspensionen der zu prüfenden Verbindungen in verschiedenen Wirkstoffkonzentrationen und die Kontrollpflanzen mit Wasser besprüht. Nach der Trocknung infiziert man künstlich die Pflanzen mit der wässrigen Suspension von Konidien *Erysiphe cichoracearum* und *Erysiphe graminis* (200 000 je 1 cm³ Wasser). Die Pflanzen werden im Gewächshaus bei einer Temperatur von 20 bis 25°C gehalten. Die Ausbreitung der Krankheit bei den mit Präparaten behandelten und Kontrollpflanzen wird 10 Tage nach dem Pilzbefall derselben abgeschätzt. Die Weizensorte ist rotkörniger Weizen ("Krasnosernaja"), die Gurkensorte "Mnogoplodny VSChV"(BCXB). Die Versuche werden dreimal wiederholt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Präparate	Wirkstoff- konzentration in %	Krankheitshemmung in %	
		Erysiphe cichoracearum	Erysiphe graminis
1	2	3	4
Verbindung I	0,05	100,0	100,0
	0,025	100,0	97,5
	0,012	98,0	96,0

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Präparate	Wirkstoff- konzentration in %	Krankheitshemmung in % Erysiphe cichoracearum	Erysiphe graminis
1	2	3	4
	0,006	95,0	90,0
	0,003	94,0	
	0,0015	90,0	
Verbindung 2	0,05	100,0	100,0
Verbindung 3	0,05	99,0	—
N-(Benzimid- azolyl-2)- -carbamid-säuremethylester	0,05 0,025 0,012		100,0 97,0 97,0
Vergleich	0,006		90,0
Zink-äthyl-bis- dithiocarbamat	0,05 0,025		30,0 20,0
Vergleich	0,012 0,006		0,0 0,0
heterogenes Gemisch von N-(Benzimidazolyl-2)- -carbamidsäure-methylester mit Zink-äthyl- -bis-dithiocarbamat im Verhältnis 1:1	0,003 0,0015	92,0 72,0	
2:1	0,05	85,0	
2,4-Dinitro-6-(sek.-oktyl-2)-phenylkrotonat			
Vergleich	0,05 0,025 0,012 0,006		98,0 94,0 86,0 76,0

Beispiel 7

Untersuchung der Effektivität der Verbindung 1 bei der Bekämpfung verschiedener Pilze

Die Verbindung 1 gegen Erreger der Graufäule *Botrytis cinerea* wird bei 0,05%iger Wirkstoffkonzentration unter Treibhausbedingungen an Bohnen (Sorte Russische Schwarze "Russkije Chernyje") und Trauben untersucht.

Die Pflanzen werden bis zur Bildung von 7 bis 10 Blättern gezogen.

Die Ansteckung erfolgt mittels der auf dem Möhrenagar gezüchteten Sporensuspension des Pilzes *Botrytis cinerea*. Die Suspensionsdichte beträgt 150 000—200 000 Konidien/cm³. Bei der Untersuchung der Schutzwirkung nimmt man die Ansteckung nach Ablauf von 1 bis 1,5 Stunden nach der Behandlung der Pflanzen mit den zu prüfenden Verbindungen vor.

Die angesteckten Pflanzen werden in einer Befeuchtungskammer innerhalb von 24 Stunden bei einer Temperatur von 26°C und 100%iger relativer Luftfeuchte gehalten. Der Pilzbefall der Pflanzen wird am 5. bis 7. Tag nach der Ansteckung abgeschätzt. Die Versuchsergebnisse zeigt die Tabelle 4.

Tabelle 4

Fungizide Aktivität der Verbindungen gegen Graufäule (*Botrytis cinerea*) v n Bohnen und Trauben

Präparate	Wirkstoff- konzentration in %	Krankheitshemmung in %	
		<i>Botrytis cinerea</i> bei Bohnen	<i>Botrytis cinerea</i> bei Trauben
1	2	3	4
Verbindung 1	0,05	98,0	98,0
heterogenes Gemisch von N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester mit Zink-äthylen-bis-di-thiocarbamat im Verhältnis 1:1	0,05	78	80
N-N'-Dimethyl-N'-dichlorfluor-methyl-mercapto-N'-phenylsulfamid	0,05	97,0	—
Vergleich	0,05	97,0	—
Die Ausbreitung der Krankheit bei den Kontrollpflanzen		39,0	79,0

Beispiel 8

Untersuchung der Effektivität der Verbindung 1 gegen Tomatenmehltau (*Phytophthora infestans*)

Die Untersuchung der Effektivität der Verbindung 1 gegen Tomatenmehltau wird unter Treibhausbedingungen an der Tomatensorte "Gribovskije" durchgeführt. Die Ansteckung erfolgt mittels der auf Kartoffelscheiben gezüchteten Sporensuspension des Pilzes *Phytophthora infestans*.

Bei der Untersuchung der Schutzwirkung nimmt man die Ansteckung nach 1,5 bis 2 Stunden vor. Die angesteckten Pflanzen werden in einer Befeuchtungskammer während 24 Stunden bei einer Temperatur von 18°C und 100%iger relativer Luftfeuchte gehalten.

Der Pilzbefall der Pflanzen wird am 4. und 5. Tag nach der Ansteckung abgeschätzt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Die Effektivität der Verbindung 1 gegen Tomatenmehltau (*Phytophthora infestans*)

Präparate	Wirkstoff- konzentration in %	Krankheits- hemmung in %
Verbindung 1	0,015 0,0075	93,0 91,0
Zink-N, N' äthylen-bis-dithiocarbamat (Vergleich)	0,015	76,0
N-(Benzimidazolyl-2)- carbamidsäuremethylester (Vergleich)	0,015	0,0
Ausbreitung der Krankheit bei den Kontrollpflanzen	31 bis 33 %	

Beispiel 9

Untersuchung der Effektivität der Verbindung 2 bei der Bekämpfung von Tomatenmehltau (*Phytophthora infestans*)

Die Effektivität der Verbindung 2 wird an Pflanzen von Tomaten der Sorte "Gribovskij" untersucht. Die Pflanzen werden dazu mit dem Präparat behandelt und dann mit der wässrigen Suspension von Konidiensporen des Pilzes *Phytophthora infestans* künstlich angesteckt. Die Sporenkonzentration der Suspension beträgt 50 000 je 1 ml Wasser. Die Konidiensuspension wird vor der Inokulation zum Austritt von Zoosporen bei 10°C 40 Minuten lang gehalten. Nach der Inokulation bringt man die Pflanzen in eine Befeuchtungskammer bei einer zwischen 20 und 22°C liegenden Temperatur für 24 Stunden ein. Nach 6 Tagen bestimmt man den Krankheitsbefall der Blätter. Die Bewertung erfolgt nach dem Augenmaß im Fünfpunktverfahren. Die Versuche werden dreimal wiederholt.

Als Vergleich dient Zineb, N,N'-Zink-äthylen-bis-dithiocarbamat.

Die Versuchsergebnisse gibt die Tabelle 6 an.

Bei Prüfung des Präparats zur Bekämpfung von Tomatenmehltau im Feldversuch (Moskauer Gebiet) werden die Pflanzen zweimal während der Vegetationsperiode mit der Verbindung 2 behandelt. Die erste Bespritzung

von Pflanzen mit dem Präparat wird vor dem Krankheitsfall und die zweite nach Ablauf von 14 Tagen vorgegenommen. Als Vergleich dient Polycarbazin, Doppelsalz von Zink-N-N'-äthylen-bis-dithiocarbamat und Äthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid. Die Versuche werden dreimal wiederholt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6
Versuchsergebnisse, erhalten bei der Bekämpfung von Tomatenmehltau (*Phytophthora infestans*)

Ifd. Präparate Nr.	Wirkstoff- konzentration in %	Krankheitshemmung in %	
		Treibhausversuch	Feldversuch
1 2	3	4	5
1 Verbindung 2	0,05 0,025 0,15		100 100 100
2 Zink-N, N'-äthylen-bis-dithiocarbamat (Vergleich)	0,05 0,025	99 97	
3 Polycarbazin (Vergleich)	0,15		90
4 Kupfer-N, N'-äthylen-bis- dithiocarbamat	0,05 0,025	93 85	
5 N-(Benzimidazolyl-2) carbamidsäuremethylester	0,05	0	
6 Gemisch von Kupfer-N, N'-äthylen-bis- dithiocarbamat mit N-(Benzimidazolyl-2)- carbamidsäuremethylester im Verhältnis von 1:1	0,05 0,025	85 80	
Treibhausversuch. Ausbreitung der Krank- heit bei den Kontrollpflanzen 71%. Feldversuch. Ausbreitung der Krank- heit bei den Kontrollpflanzen 46%.			

Beispiel 10

Prüfungen der Verbindung 3 am Myzel der Pilze, Krankheitserreger von Kartoffel *Fusarium sambucinum*,
Sphaeropsis malorum und *Rhizoctonia solani*.

Die Methodik der Prüfungen der Verbindung 3 ist der des Versuchs am Myzel phytopathogener Pilze *Fusarium moniliforme* und *Aspergillus niger* ähnlich, nur daß die Präparate nicht ins Glukose-Kartoffel-Medium sondern ins Würzeagarmedium eingeführt werden.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7
Ergebnisse, erhalten bei der Prüfung von Präparaten gegen Kartoffelkrankheitserreger

Ifd. Präparate Nr.	Wirkstoff- konzentration in %	Wachstumshemmung des Myzels von Pilzen als Krankheitserreger in %			
		<i>Fusarium sambucinum</i>	<i>Sphaeropsis malorum</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>
1. Verbindung 3	0,003 0,001	96 86	100 86	99 97	97 89
2. Tetramethylthiur- amdisulfid (Vergleich)	0,003 0,001	96 57	95 66	95 50	86

Beispiel 11

Untersuchung der Effektivität der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Bekämpfung von Weizen- und
Johannisbeerkrankheiten

Bei der Untersuchung der Wirkung der Verbindungen zur Bekämpfung von Weizenkrankheiten wurden die
Pflanzen zweimal während der Vegetationsperiode mit Fungiziden bespritzt. Die erste Bespritzung der Pflanzen
mit den Präparaten erfolgte im Bestockungsstadium des Weizens und die zweite bei der Halmbildung. Die

Versuche werden dreimal wiederholt.

Im Laufe der Wirkung der Verbindungen zur Bekämpfung von Krankheiten der schwarzen Johannisbeere wurden die Sträucher der fruchtbringenden schwarzen Johannisbeere während der Vegetationsperiode zweimal mit Fungiziden behandelt. Die erste Bespritzung der schwarzen Johannisbeere wurde vor der Blüte und die zweite nach der Ernte durchgeführt. Die Versuche werden dreimal wiederholt.

Die Versuchsergebnisse zeigt die Tabelle 8.

Tabelle 8
Effektivität der Verbindungen gegen Krankheiten von Weizen und schwarzer Johannisbeere

Lfd. Nr.	Präparate	Wirkstoffkonzentration in %	Krankheitshemmung in %		
			Weizen Erysiphe graminis	Puccinia graminis	Schwarze Johannisbeere Sphaerotheca morsuval Puccinia ribis
1.	Verbindung 2	0,05	98,0	65,0	96,0 60,0
2.	Verbindung 3	0,05	98,0	90,0	97,0 92,0
3.	N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester (Vergleich)	0,05	99,0	60,0	98,0 58,0
	Kontrolle (Krankheitsentwickler in %)		35,0	30,0	38,0 35,0

Beispiel 12

Effektivität der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen Piricularia-Fleckenkrankheit von Reis (Piricularia oryzae)

Die Effektivität der Verbindung 1 gegen Piricularia-Fleckenkrankheit von Reis (Piricularia oryzae) wird unter Treibhausbedingungen an der Sorte "Dubowski" untersucht. Die Pflanzen werden in Anzuchttöpfen bis zum Stadium der Bildung von 3 bis 4 Blättern großgezogen.

Die Ansteckung erfolgt mittels der auf dem Möhrenagar gezüchteten Sporensuspension des Pilzes Piricularia oryzae. Die Suspensionsdichte beträgt 150 000 bis 200 000 Konidien je 1 cm³. Bei der Untersuchung der Schutzwirkung wird die Ansteckung 1,5 bis 2 Stunden nach der Behandlung der Pflanzen mit Fungiziden vorgenommen. Die angesteckten Pflanzen werden in einer Befeuchtungskammer im Verlaufe von 24 Stunden bei 26°C und relativer Luftfeuchte von 100°C gehalten. Der Pflanzenbefall wird am 7. bis 10. Tag der Ansteckung abgeschätzt.

Die Versuchangaben zeigt die Tabelle 9.

Tabelle 9
Effektivität von Präparaten gegen Piricularia-Fleckenkrankheit bei Reis (Piricularia oryzae)

Präparate	Wirkstoffkonzentration in %	Krankheitshemmung in %
Verbindung 1	0,05	100,0
	0,025	90,0
O,O-Diäthyl-S-benzylthiophosphat (Vergleich)	0,05	99,0
	0,025	89,0
Ausbreitung der Krankheit bei den Kontrollpflanzen in %	45 bis 50	

Beispiel 13

Untersuchung der Effektivität der Verbindung 2 an Kartoffelpflanzen (im Feldversuch)

Im Laufe der Untersuchung der Aktivität der Verbindung 2 gegen Kartoffelkrautfäule (Phytophthora infestans) werden die Pflanzen während der Vegetationsperiode dreimal mit Fungiziden bespritzt. Die erste Bespritzung erfolgt vor dem Krankheitsfall, und die folgenden Bespritzungen werden nach 12 bis 14 Tagen vorgenommen. Als Vergleich dient ein Gemisch, das aus 15%igem Zink-äthylen-bis-dithiocarbamat und aus 65%igem Kupfer(II)-oxidchlorid besteht. Die Kartoffelsorte heißt "Ogonjok". Der Versuch wird dreimal wiederholt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Die Tabelle zeigt, daß die Verbindung 2 mit Vergleichsniveau wirksam ist.

Tabelle 10

Ergebnisse, erhalten bei der Prüfung der Verbindung 2 zur Bekämpfung von Kartoffelkrautfäule (Phytophthora infestans)

lfd. Nr. Präparate	Wirkstoffkonzentration in %	Krankheitshemmung in %
1. Verbindung 2	0,2	100,0
2. Kuprosan-Gemisch (15%iges Zink-äthyl-bis-dithiocarbamat + 65%iges Kupfer(II)-oxidchlorid)	0,2	77,0
Ausbreitung der Krankheit bei den Kontrollpflanzen in %	25	

Beispiel 14

Untersuchung der fungiziden Aktivität der Verbindung 3 an reinen Pilzkulturen

Auf dem Kartoffel-Dextrose-Agar gezüchtete reine Kulturen der Pilze als Erreger der Pythium-Fruchtfäule bei Gurken (*Pythium* sp.), der Zuckerrüben-Wurzelfäule, der Salatfäule (*Bremia* sp.), der Phytophthora-Fleckenkrankheit von Tomaten (*Phytophthora infestans*), der Graufäule von Erdbeere (*Botrytis cinerea*), der Sklerotinia-Fäule der Sonnenblume (*Sclerotinia sclerotiorum*), der Pustelfäule bei Kartoffel (*Phoma* sp.) und der Fusarium-Fäule bei Gurken (*Fusarium* sp.) wurden als Testobjekte genommen.

Die Untersuchung der fungiziden Aktivität wird in der Weise durchgeführt, daß die Acetonsuspensionen des Präparats in das agarisierte Medium eingeführt werden. Die Wachstumshemmung von Pilzkonidien wird am 6. Tag nach der Formel von Abbott abgeschätzt.

Die Untersuchungsergebnisse (Tabelle 11) zeigen, daß die Verbindung 3 dem N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester an der Aktivität gegen die genannten Testobjekte (die Pilze gehören zur Klasse niederer Pilze) überlegen und dem Zink-äthyl-bis-dithiocarbamat praktisch gleichwertig ist. Daneben ist die Verbindung 3 in der Aktivität gegen Pilze, die gegen den N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester empfindlich sind, diesem Präparat nicht schlechter, bei einzelnen Pilzen ist sie überlegen. Die gewonnenen Angaben bestätigen den Vorteil der Verbindung 3, welche die fungizide Aktivität sowohl gegen niedere Pilze (Tabelle 11, Versuch 1) als auch gegen Pilze imperfecti (höhere Pilze, Tabelle 11, Versuch 2) aufweist.

Tabelle 11

Ergebnisse, erhalten bei der Prüfung der neuen Verbindung 3 an reinen Kulturen

Versuchsreihe Nr.	Verbindungen	Wirkstoffkonzentration des Agars in %	Krankheitshemmung des Testobjekts in %			
			Pythium s.p.	Bremia s.p.	Aphanomyces s.p.	Phytophthora infes.
I	Verbindung 3					
	N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester	0,03	100	100	100	100
		0,03	10	0	15	0
	Zink-N, N'äthyl-bis-dithiocarbamat	0,03	84	100	85	95
			Botrytis cinerea	Sclerot. sclerot.	Phoma s.p.	Fusarium s.p.
II	Verbindung 3					
	N-(Benzimidazolyl-2)-carbamidsäuremethylester	0,03	100	100	100	100
		0,03	100	44	70	100
	Zink-N, N'äthyl-bis-dithiocarbamat	0,03	74	31	36	70

Die Untersuchung der fungiziden Aktivität gegen *Erysiphe cichoracearum* und *Erysiphe graminis* sowie *Phytophthora infestans* bei Tomaten und Kartoffeln hat also gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe fungizide Aktivität aufweisen, welche der der Vergleiche, und zwar Karathan zur Bekämpfung von *Erysiphe cichoracearum* und Zineb als Präparat gegen *Phytophthora infestans* nahesteht. Die geprüften Verbindungen haben ein bedeutend breiteres Wirkungsspektrum gegenüber den Vergleichspräparaten (Zink-äthyl-bis-dithiocarbamat, TMTD und Pentachlorphenol). Die Verbindungen sind sehr wirksam gegen Komplexe von Krankheitserregern bei verschiedenen landwirtschaftlichen Kulturen darunter gegen *Peronosporaceae* und *Erysiphales*. Zink-äthyl-bis-dithiocarbamat und TMTD sind nicht wirksam und zur Anwendung in der Landwirtschaft gegen *Erysiphales* verschiedener Pflanzen nicht zugelassen. Karathan ist nur gegenüber *Erysiphales* aktiv und gegen *Peronosporaceae* verschiedener landwirtschaftlicher Kulturen nicht wirksam. Pentachlorphenol ist als Antisepticum bekannt und als Fungizid zur Bekämpfung der Krankheiten von landwirtschaftlichen Kulturen nicht anwendbar.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen gleichzeitig zur Bekämpfung von *Peronosporaceae*

und Erysiphales verschiedener landwirtschaftlicher Kulturen wird also zur Verminderung der Anzahl von Bearbeitungen und Verbrauchsnormen des Präparats sowie zur Herabsetzung der Umweltverunreinigung führen.

Beispiel zur Herstellung von Benetzungspulver

Die Wirksamkeit von Präparaten wird bei der Bekämpfung verschiedener Krankheiten landwirtschaftlicher Kulturen untersucht. Die Bespritzung der Pflanzen erfolgt mittels einer wäßrigen Suspension, zubereitet aus einem Benetzungspulver bei einer zwischen 500 und 600 l/St liegenden Verbrauchsnorm der Arbeitsflüssigkeit.

Zwecks Herstellung des Benetzungspulvers nimmt man 50 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Verbindung, 3 Gewichtsteile Gemisch von Polyäthylenglykolacrylestern, 3 Gewichtsteile Sulfitablauge, 10 Gewichtsteile Weißruß und 34 Gewichtsteile Kaolin und vermischt, bis eine homogene Mischung entsteht.

- Leerseite -